

000986180

WPI Acc No: 1973-63461U/197342

Textile/fibre treatment - imparting durable anti-static finish

Patent Assignee: KANEBO LTD (KANE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 73032999	B				197342	B

(48002999)

Priority Applications (No Type Date): JP 7099334 A 19701110

Abstract (Basic): JP 73032999 B

Process comprises impregnating fibre materials with a copolymer composed of 5-80 wt. pts. of F-contg. monomer (I), 95-20 wt.pts. quat. ammonium-contg. monomer (II), and 0-50 wt.pts. vinyl monomer copolymerisable with (I) and (II) and then heat-treating the copolymer-impregnated fibre materials. (where R1 is H, methyl or ethyl; R is CF3 or CF2H; and n is 1-10). (where R2 is H, methyl or ethyl gp; R3, R4 and R5 are 1-18C alkyl, alkenyl, oxyalkyl or alalkyl gps. A is B is - (CH2)n-or-(CH2-CH2-O)-mCH2-CH2; Y is Cl, Br, I, CH3SO4, C2H5SO4, R' is H, methyl or ethyl gp.; n is 2-12, and m is 1-5). The finished is not affected by dyeing, optical whitening etc.

Title Terms: TEXTILE; FIBRE; TREAT; IMPART; DURABLE; ANTI; STATIC; FINISH

Derwent Class: A14; A23; A87; F06

International Patent Class (Additional): D06M-015/52

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-D; A04-E10; A08-S04; A12-G; F03-C05

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 012 028 03& 030 034 039 045 05- 062 063 064 074 075 076 077 079 081  
 085 086 090 141 147 198 231 239 24& 240 27& 273 28& 31- 311 318 321  
 40- 428 431 440 477 481 483 506 511 516 518 546 679

⑤ Int. Cl.  
D 06 m 15/52  
D 06 m 15/32  
C 08 f

⑥ 日本分類  
48 D 951  
26(3) C 122  
26(3) C 19

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭48-32999

## 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)10月11日

発明の数 1

(全15頁)

1

### ⑩ 帯電防止処理方法

⑪ 特 願 昭45-99334  
⑫ 出 願 昭45(1970)11月10日  
⑬ 発 明 者 青木清  
大阪市城東区西鳴野3の235  
同 細川健二郎  
大阪市都島区友部町1の3の80  
同 斎藤雄二  
摂津市千里丘東1の13の11  
⑭ 出 願 人 鐘紡株式会社  
東京都墨田区堤通3の3の26  
⑮ 代 理 人 弁理士 水口孝一

### 発明の詳細な説明

本発明は繊維又は繊維構造物に恒久的な帯電防止性を付与するための処理方法に関するものである。

繊維、プラスチック等の静電気によつて起る障害については周知のことであり、これを防ぐため、従来練込法や後処理法の研究が行なわれてきた。後処理法として繊維又は繊維構造物に帯電防止剤を付与する方法は、手軽に処理出来ることから、現在尙盛んに採用されており、これに適する帯電防止剤としては、アニオン性、カチオン性及び非イオン性化合物であるが、これらの中ではカチオン性帯電防止剤による処理法が比較的高い耐洗濯性を付与することが出来るが、未だ充分満足し得るものは殆んど見出されていない。

かかるカチオン性帯電防止剤の中で従来第4級アンモニウム塩を含む重合性単量体の単独重合体から成る帯電防止剤として、例えば、米国特許第2694688号明細書、米国特許第2723246号明細書、米国特許第2723256号明細書、米国特許第2741568号明細書、英国特許第788079号明細書に、又、第4級アンモニウム塩を含む重合性単量体と、他の重合性単量体と

2

の共重合体から成る帯電防止剤としては、米国特許第2831781号明細書、英国特許第835550号明細書、特公昭43-7236号公報等に記載されている。これらに記載されている帯電防止剤は繰返しの洗濯に対して耐久性が十分でなく、又、更に、加熱或は光によつて着色や油焼けを起こし、処理物の白度低下や着色を伴う等、多くの欠点がある。又含弗素アクリル酸エステル、あるいは含弗素メタクリル酸エステル単量体とこれらと共重合しうるビニル系単量体との共重合体で処理された素材は発油発水性を付与されることも知られている。

例えば米国特許第2642416号明細書、米国特許第3329661号明細書、米国特許第153330812号明細書、英国特許第1123829号明細書、特公昭39-2350号公報等に記載されている。しかしながら上記の含弗素共重合体は帯電防止性を全く有していないという欠点がある。

本発明者等は、以上の如き欠点のない帯電防止処理法について鋭意広範囲な系統的研究を行なつた結果、第4級アンモニウム塩を含む単量体に対し、これと共重合し得る弗素含有単量体を共重合せしめて得られた共重合体を繊維又は繊維構造物に施与せしめることによつて所期の効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

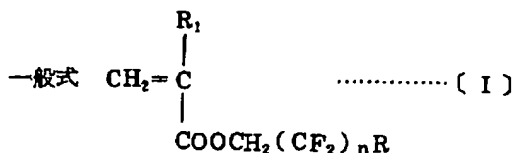
本発明の目的は繊維又は繊維構造物に恒久性を持つ帯電防止性を付与する処理方法を提供するにある。

他の目的は繊維又は繊維構造物に白度低下や着色がなくしかも優れた帯電防止性を付与する方法を提供するにある。

更に他の目的は工業的容易かつ有利に耐久性及び帯電防止性の優れた繊維又は繊維構造物を製造する方法を提供するに在る。

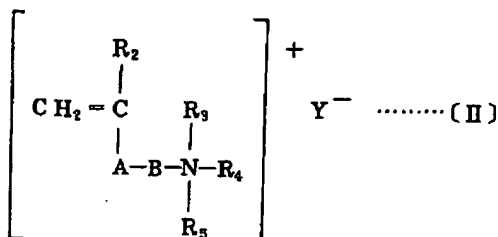
本発明は、

3

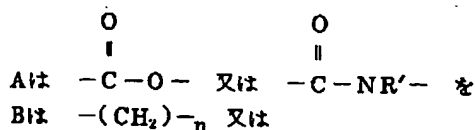


(式中でR<sub>1</sub> は水素又はメチル基、エチル基を、RはCF<sub>3</sub>、又はCF<sub>2</sub>Hを、nは1~10の整数を示す。)

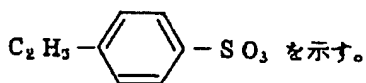
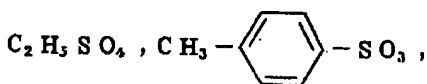
で示される弗素含有単量体5~80重量部と一般式



(式中でR<sub>2</sub> は水素又はメチル基、エチル基を、R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>は、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、オキシアルキル基又はアラルキル基を



を、Yは塩素原子、臭素原子、沃素原子、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>、



ここでR'は水素又はメチル基、エチル基で、nは2から12の整数、mは1から5の整数である。)で示される第4級アンモニウム塩を含む単量体95~200重量部と、前記単量体と共重合し得るビニル系単量体0~50重量部とからなる共重合体を繊維又は繊維構造物に施与した後加熱処理することとを特徴とする帯電防止処理方法である。

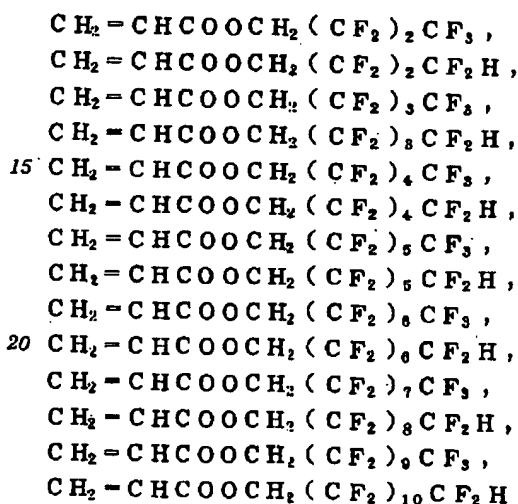
本発明に於いて一般式(I)で示した弗素含有

4

単量体として例えばCH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>で表わされる3・3・3, -2・2-ペンタフロロプロピルアクリレート、

CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>で表わされる3・3・3-2・2-ペンタフロロプロピルメタクリレート、以下アクリレート化合物はメタクリレート化合物を含むものとする。

CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Hで表わされる3・3-2・2-テトラフロロプロピルアクリレート、



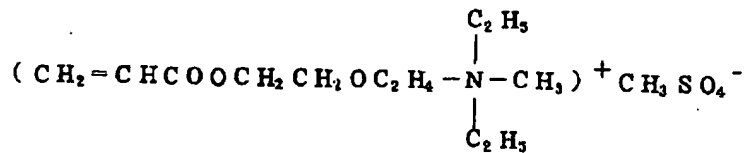
等が挙げられるがnが1~5のものが特に好ましい。

本発明に於いて、一般式(II)で示した、第4級アンモニウム塩を含む単量体としては、例えば〔CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>〕<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>なる構造式をもつトリメチルアンモニウムエチルアクリレートメトスルフェート、エチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレートエトスルフェート、ジエチルヒドロキシエチルアンモニウムエチルメタクリレートクロライド、トリメチルアンモニウムエチルアクリレートクロライド、ジメチルベンジルアンモニウムプロピルアクリレートブロマイド、ジエチルメチルアンモニウムエチルアクリレートメトスルフェート、ジエチルブチルアンモニウムエチルメタクリレートクロライド、ジメチルセチルアンモニウムエチルアクリレートクロライド、ジメチルエチルアンモニウムブチルメタクリレートクロライド、トリメチルアンモニウムオクチルアクリレートメトスルフェート、トリエチルアンモニウムデシルアクリレートエトスル

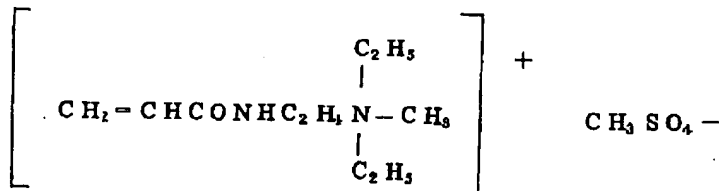
5

6

フエート、ジメチルアリルアンモニウムエチルア※※クリレートプロマイド、



なる構造式をもつジエチルメチルアンモニウムエチルモノ(オキシエチル)アクリレートメトスル  
リエチルアンモニウムエチルトリ(オキシエチル)  
メタクリレートプロマイド、トリエチルアンモニ  
フエート、トリエチルアンモニウムエチルモノ  
ウムエチルペンタ(オキシエチル)アクリレート  
(オキシエチル)メタクリレートプロマイド、ト  
エトスルフエート、



なる構造式をもつジエチルメチルアンモニウムエ  
チルアクリルアミドメトスルフエート、トリメチ  
ルアンモニウムプロピルメタクリルアミドプロマ  
イド、ジメチルハイドロキシエチルアンモニウム  
オクチルアクリルアミドクロライド、ジメチルエ  
チルアンモニウムデシルアクリルアミドエトス  
ルフエート等が挙げられる。なお前記一般式(Ⅲ)  
における $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ のうちで何れか1つが炭  
素数10以上の場合は、残りの2つは炭素数10  
以下のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、  
オキシアルキル基が好ましく、更に好ましくは $R_3$   
 $R_4$ 、 $R_5$ の炭素数が1~4のアルキル基、アルケ  
ニル基、オキシアルキル基である。

更に本発明に於いては一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)の  
単量体と共にこれらと共重合し得るビニル系単量  
体を共重合せしめて、三元共重合体として二元共  
重合体の物性改善をはかることが出来る。ビニル  
系単量体としては、例えば次のものが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレ  
ート、メチルメタクリレート、以下アクリレート化  
合物はメタクリレート化合物を含むものとする。

エチルアクリレート、プロピルアクリレート、  
イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレ  
ート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリ  
レート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキ

シルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリ  
ルアクリレート、オレイルアクリレート、ステア  
リルアクリレート、アリルアクリレート、シクロ  
ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、  
2-n-ブトキシ-エチルアクリレート、メトキ  
シ-メチルアクリレート、2-エトキシ-エチル  
アクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレ  
ート、n-ブチル-アミノエチルアクリレート、ジ  
エチルアミノエチルアクリレート、3-ジエチル  
アミノプロピルアクリレート等のアクリル酸エス  
テル、又はメタクリル酸エステル。

アクリルアミド、メタクリルアミド、以下アク  
リルアミド化合物はメタクリルアミド化合物を含  
むものとする。

N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリ  
ルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ハイ  
ドロキシメチルアクリルアミド、N-2-ハイ  
ドロキシエチルアクリルアミド、N-3-ハイ  
ドロキシプロピルアクリルアミド等のアクリルア  
ミド、メタクリルアミド及びそのN-アルキル誘  
導体。

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、  
ギ酸ビニル、ビニルカブレート、ビニルステア  
レート、ビニルカブレート、ビニルラウレート等  
のビニルエステル。

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、P-メチルスチレン、P-スチレンカルボン酸等のビニル芳香族。

2-ビニルビリジン、3-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニル-2-ピロリドン等のビニル複素環化合物。

エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等の $\alpha$ -オレフィン及びハロゲン化エチレン。

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル化合物。

クロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、クロトン酸メチル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ジメチルフマレート、ジエチルマレート、ジエチルイタコネート、等の不飽和モノ及びジカルボン酸とそのエステル。

トリメチルシリルメチルメタクリレート、トリス(メトキシ)シリルプロピルメタクリレート、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、メチルジアセトキシアリルシラン、メチルビニルシラノール、トリメチルアリルオキシシラン等のビニル系ケイ素化合物等があげられる。

本発明で使用する共重合体が恒久的帯電防止効果をもつためには一般式〔I〕で示される単量体5~80重量部と、一般式〔II〕で示される単量体95~20重量部と一般式〔I〕、〔II〕の単量体と共重合し得るビニル系単量体0~50重量部とを、好ましくは、一般式〔I〕で示される単量体10~60重量部と一般式〔II〕で示される単量体90~40重量部と該ビニル系単量体0~35重量部とを、更に好ましくは、一般式〔I〕の単量体を10~50重量部と一般式〔II〕で示される単量体90~50重量部と、一般式〔I〕〔II〕と共重合し得るビニル系単量体0~30重量部とを共重合させる必要がある。

一般式〔I〕で示される単量体が80重量部をこえる場合、又は一般式〔II〕で示される単量体が20重量部未満の場合、又は前記一般式〔I〕及び〔II〕と共重合し得るビニル系単量体を50重量部よりも多く用いて得られた共重合体は凡て帯電防止性が十分でなく、好ましくない。又、一般式〔I〕で示される単量体が5重量部未満、又は一般式〔II〕で示される単量体を95重量部よ

りも多く用いて得られた共重合体は、一時的な帯電防止効果は得られるが、繰返し洗濯することによつて効果が消失するので好ましくない。

一般式〔I〕、〔II〕と共重合する前記のビニル系単量体は三元共重合体の使用目的に応じて選択することができる。そのうちアクリルアミド、トリス(メトキシ)シリルプロピルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、酢酸ビニル等が好ましい。

また弗素含有単量体として例えば、5・5-4・4-3・3-2・2-オクタフロロベンチルメタクリレート、10~20重量部と第4級アンモニウム塩を含む単量体としてジメチルエチルアンモニウムエチルメタクリレートエトスルフェート75~85重量部とビニル系単量体として、アクリルアミド3~15重量部とを共重合させて得た三元共重合体は布帛に対して恒久帯電防止効果と共に、更にシヤリ感のある風合をも付与することができる。

又、一般式〔I〕、〔II〕の単量体と共重合し得るビニル系単量体として、ラウリルメタクリレートを用いて作つた三元共重合体は恒久帯電防止効果と共に布帛に柔軟な風合を付与することができる。

更にまたトリス(メトキシ)シリルプロピルメタクリレートを用いて作つた三元共重合体は恒久帯電防止効果と防汚性を布帛に与える事ができる。

本発明に於いて使用する帯電防止剤は、ラジカル重合に用いられる公知の重合開始剤を添加して、慣用の方法により、乳化重合法或は溶液重合法によつて製造される。得られた共重合体は重合反応の際に使用した溶媒或はその他適当な溶媒によつて希釈して繊維又は繊維構造物に施与される。即ち、溶液重合法によつて作成された共重合体は、例えば、メタノールの如き低級脂肪族アルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、等の溶媒で希釈して使用される。又、乳化重合法によつて作成された共重合体は原則として水で希釈して使用される。

本発明を実施するには、上述の共重合体よりなる帯電防止剤を水或は水以外の溶媒にて希釈溶解せしめたものを繊維又は繊維構造物に施与する。施与するための方法としては、パッティング法、スプレー法、浸漬法、コーティング法、その他が

適用され、フィラメント、糸、綿物、織物、不織布、フェルト、カーベットに施与することが出来る。

処理の時期については漂白或は染色、捺染等の着色処理を施されたのちの繊維構造物に対して施与されることが多いが、これに限定するものではなく、例えば、フィラメントの場合には紡糸後に施与することが出来るし、加工糸製造に於いて、加熱工程の前に、帯電防止剤を含む溶液にフィラメントを浸漬或は接触せしめて施与することも出来る。フィラメントに施与する場合には、フィラメントと帯電防止処理液との接触時間が極めて短く、又、次の工程である撹取或は加熱迄の時間も極めて短いので、短時間にフィラメントに処理液が浸透、付着、而も溶剤が揮散するよう揮発性溶媒の使用が好ましい。又、水を溶媒として処理液を用いる場合疎水性の大きい繊維構造物に対して、濡れが悪く施与し難いことがあるが斯かる際にはイソブタノール等、表面張力低下物質を添加することも都合がよい。

帯電防止剤の施与量は其の化学組成による帯電防止性の程度、耐久性、物性、及び処理される繊維構造物の形態、これを構成する繊維の種類、硬軟等の風合、必要とする恒久性の程度等によつて変化させるが通常繊維重量に対し該共重合体を固形分として0.01~6%(重量)好ましくは0.1~3%(重量)の量を施与せしめる。0.01%未満では帯電防止性の点で実用的に効果がなく、6%よりも多い場合は処理繊維構造物の風合が粗硬になることがあるので好ましくない。

処理液は該共重合体を適当な溶剤で溶解した溶液又は分散媒で分散した分散液のかたちで使用される。処理液中の該共重合体の濃度は、処理液を施与する方式によつて異なり、例えばバツティング法、スプレー法、コーティング法等の連続方式で短時間に繊維構造物に施与する場合には0.1~5%(重量)が好ましく、そして浸漬方式等の比較的長時間かけて処理する場合には、0.001~0.5%(重量)が好ましい。

処理液の温度については特別に考慮する必要はなく常温でよい。上記の如く該共重合体を溶液又は分散液のかたちで施与された繊維構造物は加熱処理される。この加熱処理によつて該共重合体と繊維構造物との親和性、密着性を高め、また該共

重合体の耐洗滌性を著しく向上することができる。

加熱処理の温度は70~200℃の範囲が適し、好ましくは100~180℃である。70℃よりも低い場合は繊維構造物に対する該共重合体の密着性は充分でなく200℃よりも高いと繊維の強度を低下するので好ましくない。加熱処理における時間はその温度によつて異なるけれども通常1秒~30分間である。加熱処理は上記の温度範囲で1回又は2回以上行なわれる。

又、本発明に於いては他の繊維加工剤、油剤等と併用してもよい。例えばメチロール化メラシン、メチロール化尿素等のアミノプラスト樹脂や、スコッチガード(米国3M社製)で代表される有機フッ素化合物や、コロイダルシリカ、アルミナ等の防汚加工剤、ジメチルポリシロキサンジオール等の弾性平滑加工剤、メチルハイドロジエンポリシロキサン等の発水剤、合成繊維用の紡糸油剤、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド、カプロラクタムオリゴマーにアルキレンオキサイド2~10モルを付加した吸水加工剤、例えば2・3-ジブromoproピルフォスファート等の防炎加工剤、ウレタン樹脂アクリル樹脂等のビリング防止加工剤等を併用して、夫々の加工剤の処理効果を阻害することなく、目的の恒久的帯電防止性を繊維又は繊維構造物に付与することが出来る。

本発明において繊維とは、ナイロン、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン等からなる合成繊維、トリアセテート、ジアセテート等の半合成繊維、羊毛、絹等の天然繊維をいい、また繊維構造物とは前記の繊維の単独又は混成された糸、織物、綿物、不織布、フェルト、カーベット等をいう。

以上、本発明方法の特長を列挙すれば、簡単な後処理法によつて、従来の後処理用帯電防止剤による処理では不可能とされていた恒久的帯電防止性が付与出来ること。処理すべき繊維又は繊維構造物の色調に悪影響を与えず、従つて鮮明な色調、良好な白度をもつものが得られること。このことは第4級アンモニウム塩を含む単量体の重合によつて作成された単元重合体や従来の二元共重合体が所謂油焼けのため生地白度の低下を来す危険があることを考えるならば極めて大きな長所であ

11

ることが出来る。耐久性が良好なため、染色或は螢光増白処理等によつて効果が低下しないこと。耐久性が良好なため付与量が少く済み経済的であること。他の加工剤と併用出来るので耐久性の点で、これまで不可能とされて来た複合効果をもつ新製品の開発が可能になつたこと等、本発明によつて齎らされる効果は極めて大きい。

以下、実施例によつて本発明を詳述する。実施例中、帯電防止性の詳細は摩擦帯電圧の測定、半減期測定及び必要により煙草の灰付着テストにより判定した。

摩擦帯電圧は京大化研式ロータリースタティックテスターを使用し、相対湿度65%、温度20℃に於いて、被摩擦布として綿金巾3号を使用した時の発生電圧(V)を示す。半減期は上記ロータリースタティックテスターを改良したものを使用し相対湿度65%、温度20℃に於いて、10000Vで30秒印加した時の帯電圧が半減するまでの時間(秒)を示す。

煙草の灰付着テストは、試験布を綿金巾3号で1分間に50回、手で摩擦したのち、これをビースの灰に接近せしめた時の灰の付着の有無及び付着した時の試験布と灰との間の距離を相対湿度35%、温度20℃で測定した。

洗濯は、洗剤ザブ(花王石ケンKK、アニオン活性剤)1g/l、浴比50倍の浴を用い、40℃で15分洗濯後、40℃の水で10分間すすぎ更に10分間、流水ですすいだ。

白度は米国G.E社自記分光光度計により450nmに於いて、酸化マグネシウム標準白色板に対する相対反射率を以て示した。

発水性はAATCC22-1952のスプレー法によつて測定した。

#### 実施例 1

攪拌機、温度計、逆流冷却器及び窒素ガス吹込み管を設けた500℃四口フラスコに5・5-4・4-3・3-2・2-オクタフロロベンチルメタクリレート(単量体Aと略記する)17gを30gの水にエマル0(花王石ケンKK、アニオン活性剤)3gを溶解した溶液に移し入れ、乳化させた後、フラスコに入れる。

次にエチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレートエトスルフェート(単量体Bと略記する)85gを50gの水に溶解し、フラスコに入れ、

12

この混合乳化液に窒素ガスを吹込み系中の空気を窒素で十分置換し、徐々に昇温させて50℃で過硫酸アンモニウム1gを14gの脱酸素した水に溶解した溶液を加え、70℃に昇温し、6時間反応を行ない、200gの粘稠乳白色物を得た。生成した共重合体エマルジョンに大量のアセトンを加え、共重合体を沈澱せしめこの共重合体を分離後少量の水に溶かし再度アセトンで沈澱させる。この操作を3回繰返して精製したのち十分乾燥する。

得られた共重合体の収率は95%であつた。また元素分析した結果、この共重合体はほぼA:B=1:5の組成比をもつ共重合体であることを確認した。

#### 元素分析値

	C%	H%	N%	F%
実測値	45.0	7.6	4.1	7.8
計算値	44.6	7.2	3.8	8.2

注1:Fの分析はFe(III)-サリチル酸比色定量法による。

注2:計算値は上記の該共重合体における単量体Aと単量体Bとの共重合組成比が1:5であるとして求めたものである。

次に上記の共重合体を2%(重量)含有する水分散液に螢光増白したナイロントリコットを含浸した後、絞り率75%に搾液した後、150℃で3分間加熱処理を行つた。このように処理されたナイロントリコットは前記の共重合体を1.5%(重量)付着、(含有)しており、生地の白度低下もなく優れた帯電防止効果を有している。

比較例として、

- (1).....前記の単量体Bの単独重合体
  - (2).....前記の単量体B5重量部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート1重量部とから形成された共重合体。
  - (3).....前記単量体Aの単独重合体
  - (4).....前記単量体A2重量部と前記単量体B98重量部とからなる共重合体。
  - (5).....前記単量体A90重量部と前記単量体B10重量部とからなる共重合体。
- を夫々2%(重量)含有する水分散液を処理液として使用する他は前記(本発明)と同様に処理し

た。(付着量1.5%)これらの結果を第1表に示した。

第 1 表

	生地 白度 (%)	帯電圧 (V)		半減期 (秒)		灰 テ ス ト	
		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	89	30	1400	3.5	4.5	付着なし	付着なし
比較例(1)	79	25	8500	3.5	11	"	6cm
" (2)	85	40	7500	3.5	9	"	4cm
" (3)	88	10000 以 上	10000 以 上	180 以 上	180 以 上	7cm	7cm
" (4)	83	20	9000	3.5	16	付着なし	6cm
" (5)	88	5000	10000 以 上	6.5	100	5cm	7cm
未処理布	87	8900	10000 以 上	6.5	90	6cm	7cm

注 洗濯回数10回

以上の結果からも明らかな如く本発明の共重合体で処理されたナイロントリコットは優れた耐洗濯性をもつ帯電防止性を付与された。

#### 実施例 2

(1) 一般式(II)の単量体としてエチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレートエトスルフェートを85gと、一般式(I)の単量体として、

- (2)  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
- (3)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- (4)  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$
- (5)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
- (6)  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
- (7)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$
- (8)  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$
- (9)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$
- (10)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$
- (11)  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}_2\text{H}$

のそれぞれ17gを用い実施例1と全く同様にして共重合反応を行なった。生成した各共重合体のエマルジョンに大量のアセトンを添加して共重合体を沈殿せしめ、更に精製して得られた各共重合体の共重合組成比(単量体1:単量体2~11)はほぼ5:1であつた。

次にこれらの共重合体を2%(重量)含む水分散液を処理液として以下実施例1と同様にナイロンタフタを処理した(共重合体の付着量1.5%)。また比較例として(2)から(11)までの各単量体の単独重合体、前記単量体(4)96重量部とN-メチロールアクリルアミド104重量部よりなる共重合体を使用してナイロンタフタを同様に処理した。これらの処理結果を第2表に示す。

第2表の結果から本発明の共重合体で処理されたナイロンタフタは良好な耐洗濯性ある帯電防止性を付与されることは明らかである。



15

16

第 2 表

	生地 白度 (%)	帯 電 圧 ( V )		半 減 期 ( 秒 )		灰 テ ス ト	
		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本発明単量体(1)と(2)との共重合体	88	25	1400	3.6	4.6	付着なし	付着なし
" (1)と(3)	88	25	1300	3.6	4.5	"	"
" (1)と(4)	88	25	1350	3.6	4.5	"	"
" (1)と(5)	88	25	1450	3.6	4.6	"	"
" (1)と(6)	88	25	1450	3.6	4.7	"	"
" (1)と(7)	88	25	1350	3.6	4.5	"	"
" (1)と(8)	88	35	1550	3.6	4.8	"	"
" (1)と(9)	88	35	1600	3.6	5.0	"	"
" (1)と(10)	88	35	1650	3.6	5.1	"	"
" (1)と(11)	88	35	1500	3.6	4.8	"	"
比較例単量体(2)の単独重合体	88	10000以上	10000以上	180以上	180以上	7cm	7cm
" (3)の	88	"	"	"	"	"	"
" (4)の	88	"	"	"	"	"	"
" (5)の	88	"	"	"	"	"	"
" (6)の	88	"	"	"	"	"	"
" (7)の	88	"	"	"	"	"	"
" (8)の	88	"	"	"	"	"	"

(9)

特公 昭48-32999

17

18

"	"	(9)の	"	88	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	88	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	88	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	88	9900	"	"	150	"	"	"	"
未	処	理	布	87	7000	"	"	70	"	"	6cm	7cm

注：洗濯回数10回

## 実施例 3

一般式〔I〕の単量体として、(A)5・5-4・4-3-3-2・2-オクタフロベンチルメタクリレート15gと一般式〔II〕の単量体として、(B)トリメチルアンモニウムエチルアクリレートメトスルフェート、(C)ジエチルヒドロキシエチルアンモニウムエチルメタクリレートクロライド、(D)トリエチルアンモニウムデシルアクリレートエトスルフェート、(E)ジメチルアリルアンモニウムエチルアクリレートブロマイド、(F)ジメチルエチルアンモニウムドデシルアクリルアミドエトスルフェート、(G)ジメチルハイドロキシエチルアンモニウムオクタクリルアミドクロライド、(H)トリエチルアンモニウムエチルトリ(オキシエチル)メタクリレートブロマイドを各々10.5gと水120gとレベノールWZ(花王石ケンKK、アニオン活性剤)2.4gとエマロックスNX2000(吉村油脂KK、非イオン活性剤)2.4gとからなる各水乳化液を窒素雰囲気下で攪拌しながら

70℃に加熱しこれに過硫酸カリウム1.5gを加えて8時間共重合反応を行なった。生成した各共重合体のエマルジョンに大量のアセトンを添加し、実施例1と同様に共重合体を沈澱せしめ、更に精製して得られた各共重合体の共重合組成比(単量体A:単量体B~H)はほぼ1:7であることを確認した。

次にこれらの共重合体を1.5g含む水分散液1500gにポリエステル繊維からなるトリコットを浸漬し100℃で45分処理後速心脱水し、更に150℃で2分間加熱処理した。処理された該繊維物は共重合体を固形分として1.2重量%含んでいた。

また比較例として前記(B)から(H)までの各単量体の単独重合体を1.5g含有する水分散液1500gを使用する他は前記と全く同様にして該トリコットを処理した。(付着量1.2重量%)それらの処理結果を第3表に示した。

第 3 表

	帯電圧(V)		半減期(秒)		灰テスト	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本発明単量体(A)と(B)との共重合体	10	450	3.7	4.4	付着なし	付着なし
" (A)と(C) "	5	400	3.7	4.5	"	"
" (A)と(D) "	10	650	3.7	4.7	"	"
" (A)と(E) "	10	550	3.7	4.6	"	"
" (A)と(F) "	15	700	3.7	4.7	"	"
" (A)と(G) "	10	500	3.7	4.6	"	"
" (A)と(H) "	15	600	3.7	4.7	"	"
比較例単量体(B)の単独重合体	10	3600	3.7	3.2	"	3cm
" (C) "	5	3400	3.7	3.0	"	3cm
" (D) "	10	4400	3.7	3.6	"	5cm
" (E) "	10	4100	3.7	3.4	"	4cm
" (F) "	10	4600	3.7	3.8	"	5cm
" (G) "	10	3900	3.7	3.3	"	4cm

21

22

	帯電圧(V)		半減期(秒)		灰テスト	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
比較例単量体(B)の単体重合体	15	4200	3.7	34	付着なし	4cm
未処理布	5500	6500	180以上	180以上	6cm	7cm

注：洗濯回数10回

第3表の結果から本発明の共重合体で処理されたポリエステルトリコットは良好な耐洗濯性ある帯電防止性を付与されることは明白である。

## 実施例 4

トリエチルアンモニウムプロピルアクリルアミドプロマイド90gと6・6・6-5・5-4・4-3・3-2・2-ウンデカフロロヘキシルメタクリレート10gとエマロックスNX-2000(乳化剤)2g、レベノールWZ(乳化剤)2g過硫酸カリウム0.3g、水100gを用いて乳化重合させてえた共重合体の中から1gを採つて水100gに分散させ更にイソブタノール2gを添力して作つた処理液をポリエステルトリコットに

パッド(液付与量70%)し、170℃で2分間熱処理した。

得られた生地は共重合体を固形分として0.7重量%を含有した。比較のためトリエチルアンモニウムプロピルアクリルアミドプロマイド100gと水100gと上記の乳化剤及び重合開始剤を用いて作成した単体重合体(A)6・6・6-5・5-4・4-3・3-2・2-ウンデカフロロヘキシルメタクリレート10gとN-ビニル-2-ピロリドン90重量部を用いて同様に共重合して得られた二元共重合体(B)を前記と同様の操作によつて、ポリエステルトリコットに0.7重量部付与せしめた結果を第4表に示した。

第 4 表

	生地白度 (%)	帯電圧(V)		半減期(秒)		灰テスト	
		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本発明	87	20	600	3.7	4.6	付着なし	付着なし
比較例(A)	80	15	5000	3.7	35	"	5cm
比較例(B)	85	2300	6000	8.5	40	2cm	6cm

注：洗濯回数10回

以上の結果からわかるように本発明の共重合体で処理されたポリエステルトリコットは良好な耐洗濯性をもつ帯電防止性を付与された。

## 実施例 5

トリエチルアンモニウムエチルメタクリレート40クロライド80gと、3・3-2・2-テトラフロロプロピルアクリレート20gとベンゾイルパーオキサイド1.5g、エタノール100gを用い、溶液重合法によつて作成した共重合体の中から

1.5gを採つて、エタノール98.5gに溶解して作つた処理液をアクリルタフテッドカーベットに吹き付け施与(液付与量50%)し100℃で20分、加熱処理した。共重合体は固形分として0.75重量%、カーベットに付着した。第5表からわかるように本発明の共重合体で処理された該カーベットは良好な帯電防止性と耐久性を付与された。

比較のため、トリエチルアンモニウムエチルメ

タクリレート、クロライド100g、エタノール100g、ベンゾイルパーオキサイド1.5gを用いて上述同様にして作成した単独重合体(A)を上述

\*同様の操作によつてカーベットに付与し、効果を測定した結果を第5表に示した。

第 5 表

	帯電圧 (V)		半減期 (秒)	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	25	125	3.8	4.3
比較例(A)	20	1800	3.8	8.5
未処理品	3500	4100	180以上	180以上

(註) 洗濯条件：モノゲン（第一工業製薬KK、アニオン活性剤）0.5%液に40℃で60分浸漬後水洗、乾燥する。

## 実施例 6

(1)エチルジメチルアンモニウムエチルメタクリレートエトスルフエート50g、(2)5・5-4・4-3・3-2・2-オクタフロロベンチルアクリレート10g、(3)アクリルアミド2g、レベノールWZ（乳化剤）1.5g、エマロックスNX-2000（乳化剤）1.5g、水100g、過硫酸アンモン0.3gを用い65℃で5時間共重合させて得られた(1):(2):(3)=5:1:1/5組成の三元共重合体の中から1.5gを採つて水100gに溶解し、ポリエステル65%、木綿35%よりなるブロードクロスにバッド（液付与量80%）し、150℃で1分間加熱処理した。得られた生地は、

共重合体として固形分1.2重量%を含有した。

比較として前記共重合体の代りに共重合組成比が(1):(2):(3)=1:1:3である共重合体(A)

20 共重合組成比が(2):(3)=1:1/5である共重合体(B)

共重合組成比が(1):(3)=5:1/5である共重合体(C)

前記単量体(1)と塩化ビニリデンとグリシジルメタクリレートとの共重合組成比が5:1:1/5である共重合体(D)を夫々使用する他は前記と同様の処理によつてブロードクロスに1.2重量%付着せしめ、効果を測定した結果を第6表に示した。

第 6 表

	生地白度 (%)	帯電圧 (V)		半減期 (秒)		灰テスト	
		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	8.8	25	700	4.0	4.2	付着なし	付着なし
比較例(A)	8.6	1500	3900	4.4	4.6	1cm	3cm
" (B)	8.8	2000	4500	5.4	4.8	1cm	3cm
" (C)	8.3	20	3000	4.0	4.4	付着なし	2cm
" (D)	8.6	30	1800	4.0	4.3	付着なし	1cm
未処理布	8.8	3000	4000	4.5	4.6	2cm	3cm

注：洗濯回数は10回

第6表より明白な如く本発明の共重合体で処理されたブロードクロスは良好な耐洗濯性をもつ帯電防止性が付与され、かつビリングの発生も少かつた。

#### 実施例 7

トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドクロライド90gと3・3-2・2-テトラフロプロピルメタクリレート30gと、N-ビニル-2-ピロリドン10gとエマロックSX 2000(乳化剤)1.5g、レベノールWZ(乳10化剤)1.5g、水150g、過硫酸カリウム1.3gを用いて作成した三元共重合体の中から2gを採つて、2000gの水に溶解して処理液とし、※

※この中に、羊毛50番梳毛糸100gを浸漬し、50℃で30分処理したのち、遠心脱水機で脱液し、80℃で乾燥した後、5分間加熱処理した。処理された糸は共重合体を固形分として1.5%重量含有した。処理糸は未処理糸に比べて毛羽立ちが少く第7表から明らかなように良好な帯電防止性と耐久性を示した。

比較のためトリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドクロライドの単独重合体(A)、トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドクロライド90gとN-ビニル-2-ピロリドン10gとから得た共重合体(B)で該糸を前記と同様に処理して得た結果を第7表に示した。

第 7 表

	帯電圧 (V)		半減期	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	110	500	4.3	4.5
比較例 (A)	100	3200	4.2	5.2
" (B)	110	2800	4.3	5.0
未 処 理 布	5000	5500	5.3	5.5

注：洗濯条件は実施例5に準じて行い、洗濯回数は5回

#### 実施例 8

ジエチルメチルアンモニウムエチルアクリレートメトスルフェート(単量体A)70gと4・4-3・3-2・2-ヘキサフロプロピルアクリレート(単量体B)10gとラウリルメタクリレート(単量体C)10gとジオキサン40重量部エチルアルコール60重量部からなる混合溶媒100gとからなる混合物を窒素雰囲気下で攪拌し70℃に加熱しこれにアゾビスイソブチロニトリル1gを加え、15時間共重合反応を行なつた。得られた共重合体の中から1.1gをとつて上記混合溶媒100gに溶解して、グラビアコーターを用い

て、ポリエステル50%、絹50%よりなる混紡富士絹に付与(液付与量80%)した後150℃で1分間加熱処理した。得られた生地は共重合体を固形分として0.9重量%含有し、第8表からわかるように良好な帯電防止性と耐久性を付与された。

比較例として前記の単量体Aの単独重合体(1)単量体A70gと単量体C10gを同様に共重合して得られた共重合体(2)、単量体B10gと単量体C10gを同様に共重合して得られた共重合体(3)を用いる他は前記と同様該繊維を処理して得た結果を第8表に示した。

第 8 表

	帯電圧 (V)		半減期 (秒)		灰 テ ス ト	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	30	750	4.1	4.5	付着なし	付着なし
比較例(1)	20	3500	4.1	25	"	3cm
比較例(2)	30	3800	4.1	28	"	3cm
比較例(3)	3000	5000	20	180 以 上	3cm	7cm
未処理布	5000	5500	55	180 以 上	5cm	7cm

注：洗濯回数 5 回

## 実施例 9

トリエチルアンモニウムエチルモノ（オキシエチル）メタクリレートプロマイド 70g と、5・5・5-4・4-3・3-2・2-ノナフロベンチルメタクリレート 30g とエマル O（乳化剤）3g、水 100g、過硫酸アンモニウム 0.3g を用いて作った共重合体の中から 1g を採って水 500g に分散させ、ポリエステルタフタにバッド（液付与量 80%）し 120℃ で 5 分間加熱処理した。次いで、ボロン MR（信越化学 KK 製、シリコン発水剤）5%、カタリスト NZ（信越化学

※学 KK 製、シリコン発水剤の総合触媒）2.5% を含む乳化液 300g で上記の生地にはバッド（液付与量 60%）し、150℃ で 3 分間加熱処理した。第 9 表から明らかな如く得られた生地は、良好な帯電防止性と発水性を示した。

比較のために、トリエチルアンモニウムエチルモノ（オキシエチル）メタクリレートプロマイドよりなる単独重合体(A)を用いる他は前記と同様に該織物を処理し、効果を測定した結果を第 9 表に示した。

第 9 表

	帯電圧 (V)		半減期 (秒)		灰 テ ス ト		発水性	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	145	650	4.5	5.2	付着なし	付着なし	100	90
比較例(A)	130	2500	4.5	20	付着なし	3cm	90	80
未処理布	4000	6000	180 以 上	180 以 上	7cm	7cm	100	90

注：洗濯回数 5 回

## 実施例 10

エチルジメチルアンモニウムエチルアクリレート 40g とエトスルフエート（単量体 A）64g と、7・7・7-6・6-5・5-4・4-3・3-2・2-トリデシルフロロヘプテルメタクリレート（単量体 B）12g と水 80g とレベノール WZ

（乳化剤）1.5g、エマロックス NX2000

（乳化剤）1.5g とからなる混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら 60℃ に加熱し、これに過硫酸アンモニウム 1.0g を加え、更に 15 分後にトリス（メトキシメチル）シリルプロピルメタクリレート（単量体 C）4g を 30 分かけて徐々に滴下

し、10時間共重合反応を行なった。

この共重合体を2%含む水分散液を処理液とし、ナイロントリコットにバッド(液付与量90%)し、150℃で3分間加熱処理した。処理された該繊維物は共重合体を固形分として1.8重量%含み第10表からもわかるように良好な耐洗濯性をもつ帯電防止性の他に、防汚性も付与された。

※ なお比較例として前記単量体Aの単独重合体(1)、単量体A64gと単量体C4gとを同様に共重合して得られた共重合体(2)、単量体B12gと単量体C4gとを同様に共重合して得られた共重合体(3)の夫々を2%(重量)含有する水分散液を使用して前記と同様にナイロントリコットを処理した。これらの結果を第10表に示した。

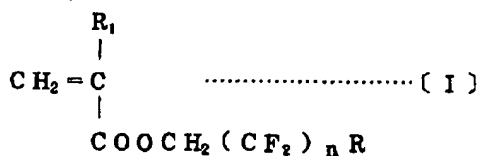
第10表

	生地白度(%)	帯電圧(V)		半減期(秒)	
		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
本 発 明	8.7	5.0	1300	3.5	4.3
比較例(1)の単独重合体	7.9	1.5	8500	3.3	1.1
" (2)の共重合体	8.6	3.0	9000	3.3	1.2
" (3)の "	8.7	10000以上	10000以上	6.5	9.5

注：洗濯回数10回

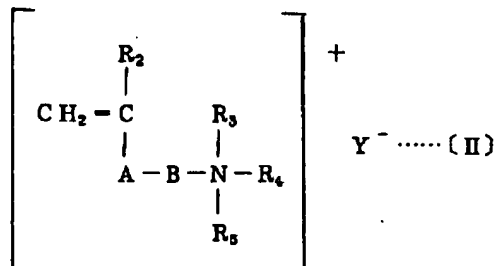
#### ⑦特許請求の範囲

##### 1 一般式



(上記式中で $R_1$ は水素又はメチル基、エチル基を、 $R$ は $CF_3$ 又は $CF_2H$ を、 $n$ は1~10の整数を示す。)

で示される弗素含有単量体5~80重量部と、一般式

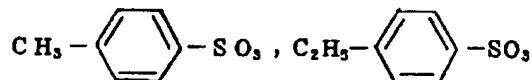


(上記式中で $R_2$ は水素又はメチル基、エチル基を、 $R_3, R_4, R_5$ は炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、オキシアルキル基又はアラル

25

キル基を、 $A$ は $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NR'-$ を、 $B$ は $-(CH_2)_n-$ 又は $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ を $Y$ は塩素原子、臭素原子、沃素原子、 $CH_3SO_3$ 、 $C_2H_5SO_3$ 、

30



35

を示す。またここで $R'$ は水素又はメチル基、エチル基を $n$ は2~12の整数、 $m$ は1~5の整数である)

で示される第4級アンモニウム塩を含む単量体95~200重量部と、前記単量体と共重合し得るビニル系単量体0~50重量部とからなる共重合体を繊維又は繊維構造物に施した後、加熱処理することを特徴とする帯電防止処理法。

40



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**